

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-257416

(43)Date of publication of application : 08.10.1993

(51)Int.Cl.

G03H 1/02  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
G03F 7/028

(21)Application number : 04-058046

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 16.03.1992

(72)Inventor : ISHIZUKA TAKESHI  
TSUKAMOTO KOJI  
KURAMITSU YOKO

## (54) COMPOSITION FOR HOLOGRAM MATERIAL AND PRODUCTION OF HOLOGRAM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the hologram material having excellent characteristics with the modulation intensity of a refractive index and transparency of a hologram film.

CONSTITUTION: This compsn. consists of (i) 100 pts.wt. at least one kind of polysulfones, (ii) 10 to 140 pts.wt. at least one kind of the fluorine-contained polymerizable monomers expressed by formula: R1-CH=CH-COOR2 (where, R1 denotes hydrogen or a methyl group; R2 denotes a 2 to 4C fluorine-substd. alkyl group), (iii) 10 to 140 pts.wt. epoxy compd. contg. an arom. ring, bromine or iodine and (iv) 0.1 to 20 pts.wt. photopolymn. initiator which can polymerize the fluorine-contained polymerizable monomer by photoirradiation.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-257416

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 H 1/02

G 0 3 F 7/004

7/027

7/028

識別記号

府内整理番号

8106-2K

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平4-58046

(22)出願日

平成4年(1992)3月16日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 石塚 剛

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 塚本 浩司

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 倉光 庸子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

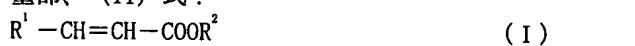
(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外2名)

(54)【発明の名称】 ホログラム材料組成物およびホログラムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 屈折率変調強度やホログラム膜の透明性などの優れた特性を有するホログラム材料を提供する。

【構成】 (i) 少なくとも一種のポリサルホン 100重量部、(ii) 式:



(式中、R<sup>1</sup> は水素又はメチル基を示し、R<sup>2</sup> は炭素数2~4のフッ素置換アルキル基を示す) の少なくとも一種のフッ素含有重合性単量体10~140重量部、(iii) 芳香族環、臭素又は沃素を含むエポキシ化合物10~140重量部及び(iv) 前記フッ素含有重合性単量体を光照射によって重合させ得る光重合開始剤 0.1~20重量部から成るホログラム材料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 少なくとも一種のポリサルホン100重量部、(ii) 式：



(式中、R' は水素又はメチル基を示し、R<sup>2</sup> は炭素数2~4のフッ素置換アルキル基を示す)の少なくとも一種のフッ素含有重合性单量体10~140重量部、(iii) 芳香族環、臭素又は沃素を含むエポキシ化合物10~140重量部及び(iv) 前記フッ素含有重合性单量体を光照射によって重合させ得る光重合開始剤0.1~20重量部から成るホログラム材料組成物。

【請求項2】 前記フッ素含有重合性单量体が2, 2, 2-トリフロロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフロロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート及び1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートである請求項1に記載のホログラム材料組成物。

【請求項3】 請求項1に記載のホログラム材料組成物において、さらにエポキシ化合物を熱硬化させ得るエポキシ硬化剤を、エポキシ化合物に対し0.1~10重量%含むホログラム材料組成物。

【請求項4】 フッ素含有重合性单量体100重量部に対し80重量部以下の液状多官能性モノマーをさらに含む請求項1~3のいずれか1項に記載のホログラム材料組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載のホログラム材料組成物を、沸点80°C以下の溶剤に溶解して透明基板上に塗布し、得られた塗膜より溶剤を乾燥させた後、記録用の光パターンを照射することを特徴とするホログラムの製造方法。

【請求項6】 塗膜より溶剤を乾燥させた後、さらに透明な板またはフィルムでカバーして記録用の光パターンを照射する請求項5に記載のホログラムの製造方法。

【請求項7】 光パターンを照射した後、40~140°Cに加熱する請求項5または6に記載のホログラムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、体積位相型ホログラムを製造するホログラム材料組成物およびそれを用いたホログラムの製造方法に関し、更に詳しくは、有機材料を用い、光重合反応を利用するホログラム材料組成物およびそれを用いたホログラムの製造方法に関する。本発明に係るホログラムは、ホログラム光学部品や、ホログラムディスプレイなどとして産業上の広い利用分野を有する。

## 【0002】

【従来の技術】 ホログラムとは、レーザー光等の可干涉性の光の干渉波面をホログラム記録材料に、屈折率分布、吸光度分布または表面凹凸分布として記録したものである。例えば、光をハーフミラー等で分割し、その一方を記録しようとする物体に照射し、その物体からの光(物体光)と、分割したもう一方の光(参照光)を記録材料に照射することで干渉波面が記録される。この記録パターンを現像処理により屈折率分布、吸光度分布または表面凹凸分布として実現することでホログラムが形成される。本発明に係るホログラムは、屈折率分布型に属する体積位相型ホログラムであり、理論上、高い回折効率を得られることが知られており、解像性の点でも優れている。

【0003】 前記したようにして得たホログラムに再び光を照射すると、前記干渉波面を形成したもう一方の光を再生することができる。このホログラフィ技術は、3次元ディスプレイとして広く知られているばかりでなく、その波長分離機能、光偏向機能、入射角選択機能および偏向選択機能などを利用した光学素子としても実用化されている。光学素子としては、例えばバーコード読み取り装置やレーザープリンター用のビームスキャナ等に適用されており、ヘッドアップディスプレイ用ミキシングウインドなどへの適用も検討されており、本発明もホログラム材料から光学素子を作製することを意図している。

【0004】 従来より、ホログラム材料として、漂白銀塩、重クロム酸ゼラチン、フォトポリマー、フォトレジスト、サーモプラスチック、無機ガラス、強誘電体等多くの材料が提案されている。しかしながら、これらの既知ホログラム記録材料にあっては、前記各機能を十分に満足するものは少なかった。これらの材料の中で、漂白銀塩および重クロム酸ゼラチンはある程度実用化の域に達したものであるが、それでも、漂白銀塩は通常の処理操作に加えて漂白処理が必要であり、得られたホログラムにノイズが多くなり、ホログラムが耐湿性、耐光性などの耐久性に劣ったりするという不都合があった。また重クロム酸ゼラチンは高い屈折率変調、即ち高い回折効率が得られ、解像性が高く、透明性が高い等の優れたホログラム特性を示すが、ホログラムの耐湿性が悪く、保存安定性や製造安定性の面での欠陥が指摘されている。

【0005】 前記したような状況下において、有機材料を用いた多くのホログラム材料が提案されている。有機材料を用いた材料は、光重合反応を利用した材料と、光架橋反応を利用した材料とに大別される。光架橋反応を利用した材料では、例えば特開昭53-15153号公報等にカルバゾール環を含む重合体とハロゲン含有化合物からなる材料が提案されている。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと四沃化炭素からなる膜厚4 μmの感光膜を、ホログラム露光、溶剤処理することにより、90%の

高い回折効率を得ている。

【0006】光重合反応を利用した材料でも多くの材料が提案されている。例えば特開平2-216180号公報には、ポリ-N-ビニルカルバゾール、多官能性モノマーおよび光重合開始剤からなる材料が提案されており、例えば、多官能性モノマーとしてトリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、重合開始剤として3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンおよび3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を用いた膜厚9 $\mu\text{m}$ の感光膜を、ホログラム露光、溶剤処理することにより、80%程度の回折効率を得ている。また、特表昭60-502125号公報には、エチレン性不飽和単量体と増感剤および分枝鎖状ポリエチレンイミンからなる材料が提案されており、例えば、バインダーとしてポリ-N-ビニルピロリドン、不飽和単量体としてLiアクリレート、感光剤として分枝状ポリエチレンイミンおよびメチレンブルー等からなる膜厚5 $\mu\text{m}$ の感光膜を、ホログラム露光、溶剤処理することにより、約60%の回折効率を得ている。前記した各材料は、屈折率変調を実現するために、溶剤に浸透するという湿式の現像処理をすることを特徴としている。また、溶剤に浸漬する工程を要しない材料も提案されており、例えば米国特許第3,694,218号には、金属アクリレート等のエチレン性不飽和単量体と光重合開始剤からなる材料が提案されており、金属アクリレートとしてバリウムアクリレート等を、重合開始剤としてトルエンスルホン酸ナトリウム塩等を用いた液状の材料を10~20 $\mu\text{m}$ のガラス板間に封入し、これにホログラム露光することにより、3%程度の回折効率が得られている。米国特許第3,658,526号には、100℃以上の沸点を有するエチレン性不飽和単量体とバインダーおよびフリーラジカル重合開始剤を用いた材料が提案されており、エチレン性不飽和単量体として、トリエチレングリコールジアクリレート、バインダーとしてセルロースアセテートブチレート、重合開始剤としてイミダゾイルダイマ化合物を用いた材料を露光することによりホログラムを製造している。さらに特開平2-3081号公報には、バインダーをセルロースアセテートブチレート、エチレン性不飽和単量体を2-フェノキシエチルアクリレートとN-ビニルカルバゾールの混合物とし、膜厚10 $\mu\text{m}$ の感光膜で回折効率53%を得ている。さらに特開平3-36582号公報には、アリルジグリコールカーボネートと、2, 2-ビス(3, 5-ジプロモ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパンおよび光重合開始剤からなる材料をガラス板の間に挟み、加熱、露光することにより、40%程度の回折効率を得ている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、従

来、各種の有機ホログラム材料が提案されているが、現状では、屈折率変調強度やホログラム膜の透明性等のホログラム特性の点で、重クロム酸ゼラチンに匹敵するような特性を示す有機材料を用いたホログラム材料はなく、従来のホログラム材料は依然として改良すべき点を残している。従って、本発明は、光重合を利用した材料のホログラム特性を改良し、屈折率変調強度やホログラム膜の透明性などの優れた特性を有するホログラム材料を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、(i)少なくとも一種のポリサルホン100重量部、(ii)式:  $\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}^2$  (I)

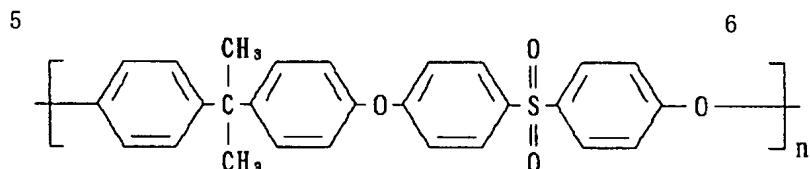
(式中、 $\text{R}'$ は水素又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$ は炭素数2~4のフッ素置換アルキル基を示す)の少なくとも一種のフッ素含有重合性単量体10~140重量部、(iii)芳香族環、臭素又は沃素を含むエポキシ化合物10~140重量部及び(iv)前記フッ素含有重合性単量体を光照射によって重合させ得る光重合開始剤0.1~20重量部から成るホログラム材料組成物が提供される。

【0009】上述の如く、本発明は、重合性モノマー、マトリクスピリマー及び光重合開始剤を主要な材料構成要素とする。この重合型ホログラム材料のホログラム作製の機構については、0 plus E; 133巻、105~116頁(1990)等に説明されている。この文献によると、感光膜内で均一に分布していた重合性モノマーとマトリクスが、ホログラム露光により、光照射部において、重合性モノマーが重合しポリマー化するにつれて、周囲からモノマーが移動し高密度化し最終的に光照射部と未照射部でモノマーの濃度差が生じ、マトリクスとモノマーの屈折率が異なれば、屈折率変調が形成されるという機構によると考えられている。従って、重合型材料の場合は、重合性モノマーとマトリクスとの屈折率差が、ホログラムの屈折率変調強度を決定する重要なパラメータとなり、屈折率差が大きいほど、大きい屈折率変調強度を得ることが可能になる。

【0010】本発明では、前記式(I)のフッ素含有アクリレートまたはメタクリレートから選ばれる特定のフッ素含有重合性モノマーと、ポリサルホン樹脂と、光重合開始剤を基本の材料構成要素としてホログラム材料が構成される。ポリサルホン樹脂は、主鎖に芳香環を有する樹脂であり、高い屈折率を有し、屈折率の低いモノマーと組合せて使用することで、モノマーとの間に大きな屈折率差を得ることのできる材料を提供することができる。本発明に用いるポリサルホン樹脂は、下記の構造式の樹脂である。

【0011】

【化1】



(式中、nは重合度で、好ましくは40~100である。)

【0012】フッ素含有重合性单量体は、屈折率が低く、高屈折率のマトリクスピリマーと組合せて使用する場合有利である。しかし、フッ素を含有する重合性モノマーは多くの場合、他のポリマーに対する相溶性が低く、感光膜が不透明化し易い。本発明では、ポリサルホン樹脂と、選ばれた特定のフッ素含有重合性单量体および不透明化防止用のエポキシ化合物を使用する。本発明で使用するフッ素含有重合性单量体は前記式(1)で示され、具体的には2, 2, 2-トリフロロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフロロエチルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートまたはこれらのフッ素含有重合性モノマーの混合モノマーをあげることができる。さらに上記单量体に、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、β-(パーフロロオクチル)エチルメタクリレート、β-(パーフロロオクチル)エチルアクリレート、3(4(1-トリフロロメチル-2, 2-ビス(ビス(トリフロロメチル)フロロメチル)エチニルオキシ)ベンゾオキシ)2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のフッ素含有重合性モノマーを混合した混合モノマーを使用することもできる。本発明においては、フッ素含有重合性单量体はポリサルホン100重量部に対し、10~140重量部、好ましくは20~100重量部の量で配合される。この配合量は、使用するフッ素含有重合性モノマーの種類によって異なり、一般的には、この配合量が少な過ぎると、大きな屈折率変調強度を得ることができなくなり、逆に多過ぎると、感光膜が不透明化し易くなる。

【0013】本発明の組成物に使用される不透明化防止用のエポキシ化合物としては、ジブロモフェニルグリジルエーテル、トリブロモフェニルグリジルエーテル、ジブロモーメチルフェニルグリジルエーテル、1, 2-エポキシエチルベンゼン等の液状で比較的高屈折率のエポキシ化合物を使用することができる。これらのモノマーは、通常の重合開始剤では、光重合しないため、フッ素含有重合性单量体と異なる工程で重合させることができ、フッ素含有重合性单量体の高密度化による光照射部の低屈折率化に与える影響を小さくできる。また、エポキシ化合物と併せて、熱反応性のエポキシ用硬化剤を加え、ホログラム露光後加熱処理しても良く、そ

のような硬化剤としては、例えば無水フタル酸、無水トリメリット酸、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等の酸無水物、ヘキサメチレンジアミン、m-フェニレンジアミン等のアミン類、イソシアネート等を使用できる。本発明においては、エポキシ化合物はポリサルホン100重量部に対し、10~140重量部、好ましくは20~100重量部配合されるが、この配合量が多過ぎると、屈折率変調を得ることができなくなり、逆に少な過ぎると、感光膜が不透明化しやすくなる。

【0014】本発明の組成物に用いる光重合開始剤は、ホログラムを製造するレーザー光の波長に応じて増感剤を添加して使用することができる。本発明における光重合開始剤は、一般に知られているアクリル、メタクリル系モノマー用の光重合開始剤が使用でき、例えばNIKKEI NEWMATERIALS; 1990年4月16日号、43~49頁、材料技術; 2巻、10号(1984)、1~17頁、0 plus E; 133巻、105~116頁(1990)、フォトポリマーハンドブック フォトポリマー懇話会編; 工業調査会発行、初版(1989)、442~457頁等に記載のある多くの開始剤が使用できる。使用可能な光重合開始剤としては、例えば3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、過酸化ベンゾイル、ジ(t-ブチルパーオキシ)フタレート、ジ(t-ブチルパーオキシ)テレフタレート、ジ(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート等の有機過酸化物および増感剤として、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2, 5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2, 6-ビス-(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサン等(1)をあげることができ。また、ベンゾイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル2量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル2量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ビス-(m-メトキシフェニル)イミダゾリル2量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル2量体等のイミダゾール類および7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、2-メルカプトベンゾチアゾール、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、p-アミノベンゾフ

エノン、p-ジエチルアミノベンゾフェノン、p, p'-ビス(エチルアミノ)ベンゾフェノン、p, p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール等の化合物から選ばれた組合せの混合物と、さらには増加色素として、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2, 6-ビース-(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサン、2, 5-ビース-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン等(2)を使用することができる。ここで、フッ素含有重合性モノマー用光重合開始剤として上記開始剤(2)を使用した場合には、開始剤(2)は、エポキシ化合物を光で重合させることはできないが、加熱することで熱重合させることができるために、新たにエポキシ用硬化剤を添加しなくても良い。

【0015】本発明においては、光重合開始剤をポリサルホン100重量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部配合する。この配合量によって、ホログラム作製に必要な露光量が決まり、少ないと多くの露光量を必要とする。逆に多過ぎると、光重合開始剤の種類によっては析出等を生じる。

【0016】また、本発明では前記フッ素含有重合性モノマーの重合度を高めるため、グリセリンジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の液状多官能モノマーを使用することができる。しかし、これらのモノマーはポリサルホンやフッ素含有重合性单量体に対する溶解性があまり良好ではないため、添加量はポリサルホン100重量部に対し、80重量部以下、好ましくは10～50重量部である。

【0017】次に、本発明におけるホログラム製造方法について説明する。まず、上記原料化合物を沸点80℃以下の溶媒に溶解し、感光液を製造する。かかる溶媒としては、テトラヒドロフラン、テトラクロロメタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、ベンゼン等が使用できる。本発明で使用するフッ素含有重合性モノマーは、大気圧での沸点が100℃近辺であるため、上記溶媒よりも高沸点の溶媒は、塗布後の乾燥時にフッ素含有化合物も同時に蒸発してしまうため不適当であり、更には、使用するフッ素含有化合物の沸点に応じて、溶媒も選択して使用することが望ましい。次いで、この感光液を、ガラス、プラスチックなどの透明な板又はフィルム等に塗布し、感光膜を製造する。ガラス基板を使用する場合は、トリフロロプロパントリメトキシシラン等のフッ素系シランカップリング剤で表面処理しても良い。感光膜は、さらに上層カバー用のガラス、プラスチックフィルム等を密着またはエアギャップ

を持たせて設置しても良い。次いで、通常のホログラム露光系で、この感光膜を露光すると、先に説明したように、膜内に屈折率変調が生じ、屈折率変調型のホログラムが形成できる。また露光後、重合反応を促進・完了させるために、140℃以下の温度で加熱または紫外線照射しても良い。加熱した場合には、光で開始した重合反応がさらに進行するため、屈折率変調強度は増大する傾向にある。

#### 【0018】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。なお、実施例で示されるホログラム特性の中で、透過型ホログラムの回折効率は、直線偏光He-Neレーザの632.8nm光を用い、これを入射光と回折光が作る平面に垂直な偏光方向(s偏光)でホログラムに入射し、回折効率が最大となる入射角度での回折光強度と入射光強度との比( $\eta_s$ )およびs偏光と垂直な偏光方向(p偏光)で入射し、回折効率が最大となる入射角度での回折光強度と入射光強度との比( $\eta_p$ )を示している。また、ホログラムの膜厚は、触針式膜厚計(テンコール社製、アルファステップ)を用いて測定したものである。

#### 【0019】実施例1

テトラヒドロフラン(以下THFと表記する)9.0gに、ポリサルホン(アモコ製、UDEL P-1800NT、以下P-1800NTと表記する)1.0g、2, 2, 2-トリフロロエチルアクリレート(セントラル硝子製、以下3F-Aと表記する)0.8g、ジブロモフェニルグリシジルエーテル(マナック製、以下Br<sub>2</sub>PGEと表記する)0.8g、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンの25重量%トルエン溶液(日本油脂製、以下BTTB25と表記する)0.30g、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(コダック製、以下PYRAN1と表記する)0.001g、無水フタル酸0.08gを溶解し、感光液を作製した。これを300μmギャップのドクターブレードを用いて50×50×1mmのガラス基板上に塗布し、湿度を20%R.H.以下にした窒素ボックス中で乾燥して感光膜を作製した。ここでガラス基板は、フッ素系シランカップリング剤(信越シリコーン製、KP-8FT)で表面処理したものを用いた。次いで、アルゴンイオンレーザ(Lexel製、モデル95)の488nm光を用い、空間周波数1800本/mm、縞の倒れ角0度の透過型ホログラム露光光学系で、400mJ/cm<sup>2</sup>露光した。ここで、露光強度はパワーメータ(COHERENT社製、MODEL 212)で測定して、2mW/cm<sup>2</sup>であった。露光後にホログラムの回折効率を測定したところ、 $\eta_s=18\%$ 、 $\eta_p=11\%$ であった。

#### 【0020】実施例2

実施例1で作製したホログラムを、オーブン中で温度80℃で2時間加熱した後に、再び回折効率を測定したとこ

ろ、 $\eta_s = 23\%$ 、 $\eta_p = 15\%$ であり、膜厚は $19 \mu\text{m}$ であった。

#### 【0021】実施例3

THF 9.0 g に、P-1800NT 0.9 g、ポリカーボネート（帝人製、パンライトK1300）0.1 g、A-3F 0.8 g、Br<sub>2</sub>PGE 0.8 g、トリメチロールプロパントリアクリレート（共栄社油脂製、以下 TMP-M と表記する）0.4 g、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 4'-5, 5'-テトラフェニル-1, 2-ビスイミダゾール（東京化成製、B1225、以下 B1225 と表記する）0.12 g、2-メルカプトベンゾチアゾール（アルドリッヂ製、以下 MBT と表記する）0.06 g、2, 6-ビース-（4-ジメチルアミノベンジリデン）シクロヘキサン（みどり化学製）0.001 g を溶解し、感光液を作製した。これを、実施例1 と同様にして塗布、ホログラム露光した（露光量：200 mJ/cm<sup>2</sup>）。露光後の回折効率は、 $\eta_s = 33\%$ 、 $\eta_p = 22\%$ であった。これをオープン中で80°Cで2時間加熱した後に、再び回折効率を測定したところ、 $\eta_s = 65\%$ 、 $\eta_p = 68\%$ になった。なお膜厚は $20 \mu\text{m}$ であった。

#### 【0022】実施例4

実施例3 と同様にして感光膜を作製した。これを $300 \mu\text{m}$  ギャップのドクターブレードを用いて $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}$ のガラス基板上に塗布し、湿度を20%R.H. 以下にした窒素ボックス中で乾燥した後、感光膜上層に $100 \mu\text{m}$  厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを圧着し感光膜を作\*

表1：フッ素含有重合性単量体とホログラムの回折効率の関係

No	フッ素含有重合性単量体	$\eta_s$ (%)	$\eta_p$ (%)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
6	2, 2, 2-トリフロエチルメタクリレート	66	71	20
7	2, 2, 3, 3-テトラフロブ'ロビ'ルメタクリレート	60	52	19
8	1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソブ'ロビ'ルメタクリレート	54	51	24
9	1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソブ'ロビ'ルメタクリレート	48	37	24

#### 【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機材料の光重合反応を利用したホログラム材料におい

\* 製した。これを、実施例1 と同様にして塗布し、ホログラム露光した（露光量：200 mJ/cm<sup>2</sup>）。露光後の回折効率は、 $\eta_s = 40\%$ 、 $\eta_p = 29\%$ であった。これをオープン中で80°Cで2時間加熱した後に、再び回折効率を測定したところ、 $\eta_s = 47\%$ 、 $\eta_p = 33\%$ になった。

#### 【0023】実施例5

実施例3 で作製した感光液を、 $200 \mu\text{m}$  ギャップのドクターブレードで塗布し、感光膜を作製し、実施例1 で示す光学系で露光した。露光後の回折効率は、 $\eta_s = 10.0\%$ 、 $\eta_p = 6.3\%$ であった。これをオープンで80°Cで2時間加熱後に再び回折効率を測定したところ、 $\eta_s = 64\%$ 、 $\eta_p = 49\%$ であった。膜厚は、 $11.5 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0024】実施例6～9

実施例3 において、A-3F を 2, 2, 2-トリフロエチルメタクリレート（共栄社油脂製）、2, 2, 3, 3-テトラフロプロピルメタクリレート（共栄社油脂製）に代えて、また、THF をジクロロメタンに、A-3F を 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（セントラル硝子製）もしくは 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（セントラル硝子製）に代えた以外は同様にして、ホログラム露光し、加熱してホログラムを作製した。作製したホログラムの回折効率及び膜厚を表1 に示す。

#### 【0025】

て、回折効率の高いホログラムを作製することができる。